

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-302516
(43)Date of publication of application : 09.12.1988

(51)Int.Cl. H01L 21/205
B01J 3/06
C01B 31/06
C30B 29/04
C30B 31/22
H01L 21/265

(54) SEMICONDUCTOR DIAMOND AND MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an N-type semiconductor diamond which has not been developed by containing S as a dopant element.

CONSTITUTION: S is contained as a dopant element. It is preferable that the concentration of S as the dopant element is brought to $1 \times 10^{10} \text{ W}1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. A vapor-phase thin-film synthetic method using a raw material gas, the ratio S/C of the atomicity of S therein to the atomicity of C therein extends over 0.001%W1.0%, an extra-high voltage synthetic method or an ion implantation method is employed as the manufacture of the dopant element. A diamond film such as an S-doped diamond film is grown onto a diamond single crystal substrate (111) surface, using the raw material gas such as a reaction gas consisting of 0.5% CH₄, 0.000005W0.005% H₂S and H₂ as the reminder as a raw material through a microwave plasma CVD method. Or a material in which S is mixed into diamond powder is dissolved into an Fe-Ni solvent, and an S-doped diamond single crystal is obtained under the conditions of 5GPa and approximately 1400° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-302516

⑮ Int.Cl.⁴

H 01 L 21/205
 B 01 J 3/06
 C 01 B 31/06
 C 30 B 29/04
 31/22
 H 01 L 21/265

識別記号

厅内整理番号

7739-5F
 R-6865-4G
 A-6750-4G
 8518-4G
 8518-4G
 7738-5F

⑯ 公開 昭和63年(1988)12月9日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全4頁)

⑰ 発明の名称 半導体ダイヤモンド及びその製造方法

⑲ 特願 昭62-137700

⑳ 出願 昭62(1987)6月2日

㉑ 発明者 中幡英章 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉒ 発明者 今井貴浩 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉓ 発明者 藤森直治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉔ 出願人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉕ 代理人 弁理士 内田明 外3名

明細書

1. 発明の名称

半導体ダイヤモンド及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ドーパント元素としてBを含有してなる半導体ダイヤモンド。
- (2) ドーパント元素としてBを $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{20}$ [cm⁻³] の濃度を含有する特許請求の範囲第1項に記載される半導体ダイヤモンド。
- (3) 原料ガス中のBの原子数とCの原子数の比B/C(%)が0.001%～1.0%である原料ガスを用いて気相薄膜合成法により、Bを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。
- (4) 超高圧合成法によりドーパント元素としてBを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。
- (5) イオン注入法によりドーパント元素として

Sを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子機器等に利用される半導体特性を有するダイヤモンドに関するものである。

〔従来の技術〕

ダイヤモンドは、バンドギャップが5.5eVであり本来絶縁性のものであるが、SiやGeなどと同様に不純物をドーピングすることにより不純物単位を形成し、P型及びN型の半導体特性を持たせることが当然考えられる。

実際、天然ダイヤモンドの中にはBを含有したP型半導体が存在しており、N型ダイヤと呼ばれている。このN型ダイヤは超高圧合成法によつても製造できる。しかしN型の半導体特性を示すダイヤモンドは天然には存在しない。また、超高圧合成法で製造されたものでもN型の半導体性が確認された例はない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

PN接合を利用した半導体ダイヤモンドデバイスを形成するためには、N型半導体ダイヤモンドが不可欠である。

しかしながらこれまで、超高压合成法やイオン注入法によりダイヤモンドへのドーピングが試されているが、N型半導体ダイヤモンドを得られた例はない。

本発明はこのような現状に鑑みて、N型半導体ダイヤモンド及びその製法を提供することを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明者等は、ダイヤモンドへのドーパント元素として通常まず考えられる。

V族元素のPやAs等ではなく、SiやGe等より共有結合半径が小さくCのそれに近い値を有するSiをドーパントとして用いることを考えついた。そして種々実験、検討の結果、例えば気相薄膜合成法、超高压単結晶合成法、イオン注入法等によりSiを含有するダイヤモンドを製

の製造方法を提供する。

ダイヤモンドは、N族元素の共有結合で構成されている。不純物としてダイヤモンド中に入つたりV族元素のSiがCの格子位置に置換されると、共有結合に携わらない外殻電子が2個存在することになり、これらはドナー電子となつてダイヤモンドはN型の半導性を示すと考えられる。つまりSiはダイヤモンドにドープされて禁制帯中にドナーレベルを形成する。

またSiが、たとえばCの格子間に入り、この空孔とペアになつた場合のように、Cの格子位置に置換されていなくても、ドナーレベルを形成できる場合もあると予想される。

また実際、以上のような考えにもとづき、Siドープダイヤモンドを作成したところN型の半導性を示すことが確認された。

本発明のSiドープ半導体ダイヤモンドにおいて、Si濃度は $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{20}$ [cm⁻³]未満では半導体として用いるには抵抗率が高くなりすぎるし、 1×10^{20} [cm⁻³]を越えると

造することができ、このSiドープダイヤモンドは、Siの形成したドナーレベルからの自由電子によりN型の半導性を示すことを見出し、本発明に到達したのである。

すなわち本発明はドーパント元素としてSiを含有してなる半導体ダイヤモンドに関するものであり、Siの濃度が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{20}$ [cm⁻³]であるものが特に好ましい。

さらに本発明はSiを含有してなる半導体ダイヤモンドを製造する方法として、原料ガス中のSiの原子数とCの原子数の比Si/Cが0.001～1.0%である原料ガスを用いて気相薄膜合成法により、Siを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法、超高压合成法により、ドーパント元素としてSiを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法及びイオン注入法によりドーパント元素としてSiを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンド

電導形態が金属的になり半導体としての性質を失う。

本発明のSiドープ半導体ダイヤモンドは気相薄膜合成法、超高压単結晶合成法、イオン注入法等の公知技術を用いて製造することができ、いずれの方法によつても得られたSiドープ半導体ダイヤモンドの性質に差異はなかつた。

気相薄膜合成法により本発明のSiドープ半導体ダイヤモンドを製造する場合、原料ガス中のSi原子数とC原子数の比Si/C比が0.001%～1.0%として行なうことが好ましい。この範囲で行なうことにより得られたダイヤ中のSi濃度を半導体として有効を $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{20}$ [cm⁻³]にすることができるからである。

原材料としては、C供給源として例えればCH₄、C₂H₆、C₃H₈等の炭化水素、CH₃OH、C₂H₅OH等のアルコール等が挙げられ、Si供給源としては例えばH₂S、CS₂、SO₂、SF₆等が挙げられる。

気相薄膜合成法として種々の従来技術を応用

できる。一例としてマイクロ波プラズマCVD法を用いる場合を説明すると、チャンバー内に反応ガスを導入し、一方マグネットロンから発振されたマイクロ波を方形導波管によりチャンバーまで導き、チャンバー内反応ガスに放電を起してダイヤモンドの合成反応を行う。

本発明のSドープダイヤモンドを気相導膜合成法、超高压単結晶合成法又はイオン注入法で得る具体的な条件、方法については、以下の実施例にて詳説する。

[実施例]

実施例1

公知のマイクロ波プラズマCVD法にて、
 CH_4 : 0.5%、
 H_2S : 0.000005~0.005%、
 残部 H_2 からなる反応ガスを原料としてダイヤモンド単結晶基板(111)面上に、0.5 μmの厚さの本発明のSドープダイヤモンド膜を成長させた。反応系内圧力は30 Torr、マイクロ波は254 GHz、出力350 Wであつた。

得られたSドープダイヤエピタキシャル膜の

実施例2

ダイヤモンド粉末にSを混入したものをFe-Ni溶媒に溶かしこみ、5 GPa、約1400℃の条件下に7時間置くことで超高压法により本発明のSドープダイヤモンド単結晶が得られた。この本発明品について、実施例1と同様の測定を行つたところやはりホール係数は(+)であつた。原料のS原子数とC原子数の比S/C(%)、自由電子密度、電子移動度、S濃度は表2に示すとおりであつた。N9のS濃度は自由電子密度からの推定値である。

表2

試料No.	原料S/C (%)	自由電子密度 ($1/\text{cm}^3$)	電子移動度 ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	S濃度 ($1/\text{cm}^3$)
2-1	0.001	2.9×10^{10}	920	10^{10} (推定値)
2-2	0.01	3.5×10^{12}	580	10^{12}
2-3	0.1	5.1×10^{14}	370	10^{14}
2-4	1.0	9.2×10^{14}	120	10^{14}
2-5	5.0	2.1×10^{20}	80	10^{20}

抵抗率測定とホール測定を行つたところ、ホール係数はいずれも(+)でありN型半導体であることが確認された。さらにSTMによりダイヤモンド中のS濃度の測定を行つた。S/C %及び自由電子密度、電子移動度、S濃度の測定を表1にまとめて示す。なお、N1とN2の試料のS濃度は自由電子密度から推定した値である。

表1

試料No.	S/C (%)	自由電子密度 ($1/\text{cm}^3$)	電子移動度 ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	S濃度 ($1/\text{cm}^3$)
1-1	0.001	2.8×10^{10}	880	10^{10} (推定値)
1-2	0.005	5.1×10^{12}	850	10^{12} (推定値)
1-3	0.01	4.4×10^{14}	790	10^{14}
1-4	0.02	1.9×10^{15}	690	10^{15}
1-5	0.05	7.0×10^{16}	530	10^{17}
1-6	0.1	3.5×10^{17}	400	10^{17}
1-7	0.5	8.5×10^{18}	310	10^{19}
1-8	1.0	1.2×10^{20}	30	10^{20}

実施例3

イオン注入法により、S加速電圧150 KeV、S注入量 $10^{16} 1/\text{cm}^2$ の条件でダイヤモンド単結晶にSを注入して、本発明のSドープダイヤモンドを製造した。得られたSドープダイヤモンドに真空中でアニールを施した後、ホール測定と抵抗率測定を行つた。ホール係数は(+)でありN型半導体であることが確認された。S注入部の平均自由電子密度は $10^{16} [1/\text{cm}^3]$ 、電子移動度は $40 [\text{cm}^2/\text{V.s}]$ であつた。

[発明の効果]

以上の説明と実施例の結果から明らかのように、本発明のSを含有したダイヤモンドは、従来得られていないN型の半導体ダイヤモンドを実現したものである。したがつて本発明のSを含有するダイヤモンドを用いることにより、PN接合を利用したダイヤモンド半導体デバイスの作製が可能となる。

また、サーミスターへの応用や、単に導電性の要求されるダイヤモンドコーティング膜とし

手続補正書

昭和62年 7月10日

特許庁長官 小川邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第137700号

2. 発明の名称 半導体ダイヤモンド及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

氏名 (213) 住友電気工業株式会社
(名) (姓)

代表者 川上哲郎

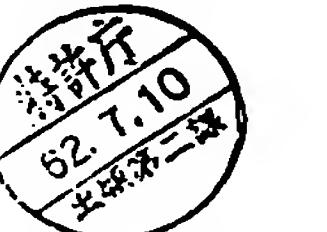
4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル 電話(504)1894番

氏名 弁理士(7179) 内田 明

(ほか3名)



5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第14~15行目の「...通常ます考えられる。V族元素のPやAs等...」なる記載を、「...通常ます考えられるV族元素のPやAs等...」と訂正する。
- (2) 明細書第7頁第16行目の「0.5 μm」なる記載を「1.0 μm」と訂正する。